Über die Kondensation von Phtalimid mit Phenylmethylpyrazolon.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Eingereicht von

Dipl.-Ing. Max Kolb

aus Chemnitz.

Referent:
Professor Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Professor Dr. G. Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 16. April 1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. April 1913.

Erlangen.

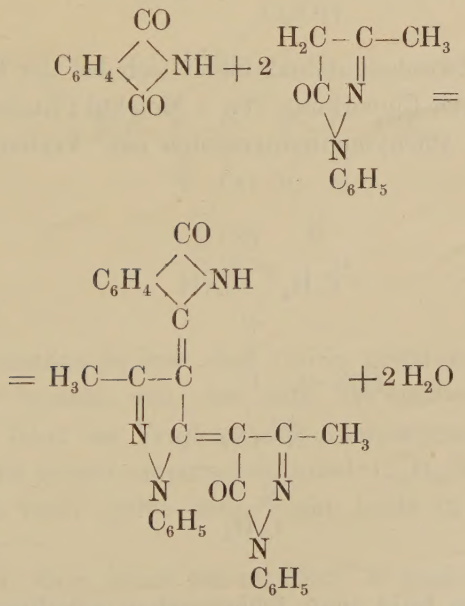
K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1913.

Meinen lieben Eltern!

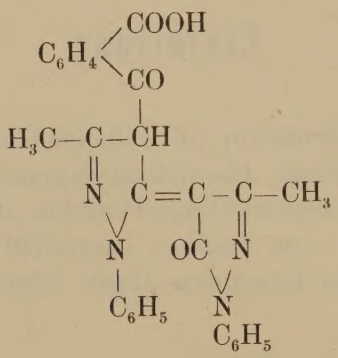
Einleitung.

Die Kondensation von Phtalimid mit einer überschüssigen Menge Phenylmethylpyrazolon führt zur Bildung eines blauschwarzen Produkts, das im hiesigen Laboratorium von László[1]) dargestellt wurde; den Vorgang selbst formulierte László folgendermaßen:

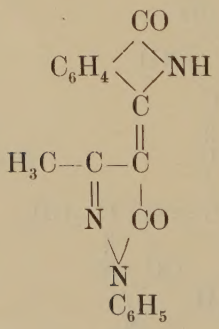


[1]) László, Dissert. 1911, München, technische Hochschule.

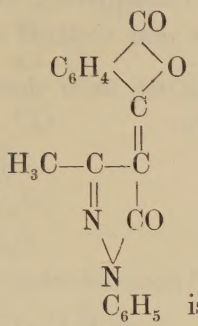
Dieser Körper, kurz als B_k bezeichnet, geht beim Erhitzen mit 30% Kalilauge unter Abspaltung von Ammoniak in ein sauer reagierendes Produkt über, das seinem Aussehen nach als „gelbe Säure“ bezeichnet wurde:



Als Zwischenprodukt bildet sich bei der Kondensation durch Einwirkung von 1 Molekül Phtalimid auf 1 Molekül Phenylmethylpyrazolon eine Verbindung,

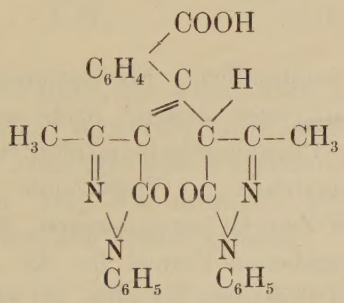


welche das Imid einer früher schon erhaltenen Substanz von der Formel



ist.

Diese letztere, als S_{II} bezeichnete, Verbindung ist ein Spaltungsprodukt eines aus Phtalsäureanhydrid und Phenylmethylpyrazolon entstandenen Körpers S_I[1]), welcher mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution:



besitzt.

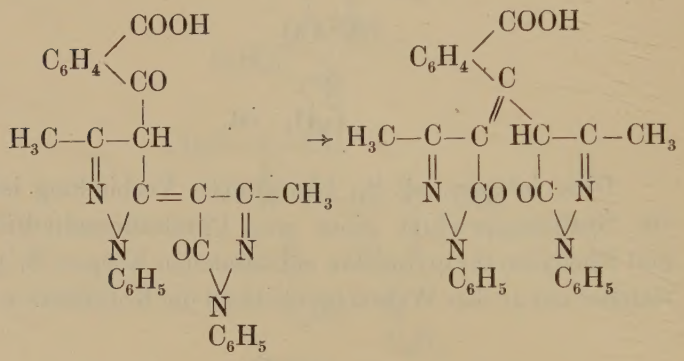
Zwischen S_I und der vorhin erwähnten „gelben Säure“ besteht nun eine nahe Verwandtschaft. Zunächst lehrt ein Vergleich der Analysenresultate, daß beide die gleiche empirische Formel: $C_{28}H_{22}N_4O_4$ haben. Sodann kann „gelbe Säure“ sehr leicht in S_I[2]) über-

[1]) L. Knorr, Annal. 238, 157 (1887). M. Bauer 1904, Dissert. München, techn. Hochschule.

[2]) László, Dissert. Seite 27.

geführt werden; die Umwandlung findet beim Erhitzen auf 150°—160° statt und verläuft nahezu quantitativ.

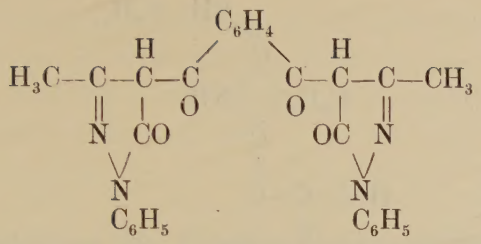
Dieser Übergang ist nach dem bisher dafür angenommenen Schema:



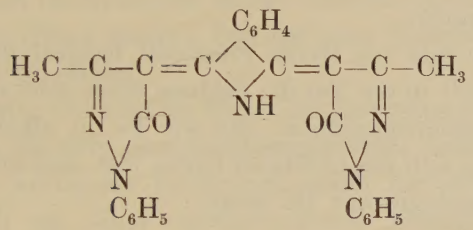
recht schwer verständlich. Ebensowenig ist die unter gewissen Bedingungen äußerst leicht erfolgende Abspaltung von Phenylmethylpyrazolon unter Bildung von S_{II} zu verstehen. — Vorliegende Arbeit wurde daher zu dem Zwecke unternommen, die Richtigkeit der oben angegebenen Formel für die „gelbe Säure“ zu prüfen und eventuell dieselbe auf Grund der gemachten Beobachtungen durch eine andere zu ersetzen.

Wie nun festgestellt wurde, führte eine Esterifizierung zu keinem Erfolge, während S_I mit größter Leichtigkeit einen Methylester bildet, der seinem chemischen Verhalten nach einen ziemlich widerstandsfähigen Körper darstellt.

Außerdem gaben noch andere Versuche dazu Anlaß, die bisherige Auffassung der „gelben Säure“ zu verlassen und letzterer die symmetrische Formel:



zu erteilen. Bk würde demnach folgende Konstitution:

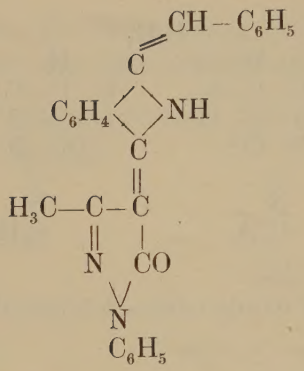


besitzen, eine Formel, die schon László [1]) erwähnt, aber von ihm wieder verworfen wird, weil bei Kondensationen von Phtalimid oder Phtalsäureanhydrid noch nicht bekannt war, daß eventuell beide Karbonylgruppen in Reaktion treten können.

Zur weiteren Stütze dieser Annahme wurde in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium von Herrn Freelandt versucht, ein anderes, gleichfalls symmetrisches Kondensationsprodukt darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde bei 135° Benzylidenphtalimidin mit Phenylmethylpyrazolon längere Zeit erhitzt. Da die Möglichkeit der Anlagerung des Pyrazolonrestes hier sehr beschränkt ist, wurde folgendes Endprodukt:

---

[1]) László, Dissert. Seite 34.



angenommen.

Wie nun von Herrn Freelandt festgestellt wurde, ergibt sich in der Tat die Bildung eines schwarzblauen Kondensationsproduktes, das wie B_k in alkoholischer Kalilauge sich mit tiefblauer Farbe löst und auch sonst große Analogie mit B_k zeigt.

Darstellung des Kondensationsprodukts B_k.[1]

Ein inniges Gemisch von Phtalimid mit der $2^1/_2$fachen theoretischen Menge Phenylmethylpyrazolon wird im Ölbad längere Zeit auf eine Temperatur von 150°—155° erhitzt.

Schon von 130° an findet ein Zusammenschmelzen an den Rändern des Erhitzungsgefäßes unter immer stärker werdender Rotfärbung statt; bei 135° ist das Gemisch zu einer tiefdunkelroten Flüssigkeit geschmolzen. Nach einiger Zeit scheiden sich bei 150°—155° feine, spießige, schwarzblaue Nadeln aus, bis schließlich sich ein zäher Kristallbrei gebildet hat.

Die zerkleinerte Schmelze wird zur weiteren Reinigung wiederholt solange mit heißem Alkohol ausgezogen, bis die letzten Filtrate nur mehr schwach rosa gefärbt sind; B_k selbst erweist sich dabei als unlöslich. Die ersten dunkelroten, alkoholischen Auszüge enthalten hauptsächlich stark rot gefärbte Harze neben teilweise unverändertem Phenylmethylpyrazolon und beigemischtem Imid von S_{II}; daneben ist noch wenig unverändertes Phtalimid und in geringen Mengen entstandenes Phtalsäureanhydrid vorhanden. In den folgenden Auszügen fällt fast reines Imid von S_{II} aus, das in braunroten, sternförmig angeordneten, kleinen

[1] László, Dissert. Seite 15 und Seite 19.

Nadeln, teilweise auch in einzelnen, größer ausgebildeten, sich ausscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin und Auswaschen mit Alkohol zeigt es einen Schmelzpunkt von 221°. Charakteristisch ist die Farbenänderung beim Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Lauge; die zunächst intensiv braunrote Lösung nimmt über verschiedene Mißfarben schließlich eine kornblumenblaue Färbung an.

Aus späteren Auszügen fällt kein Imid von S_{II} mehr aus, statt dessen, besonders nach längerem Stehen, eine mehr oder weniger weiße bis grauweiße Abscheidung. Dieser immer nur in geringen Mengen auftretende Körper erweist sich Lösungsversuchen gegenüber sehr widerstandsfähig; durch Behandlung mit Chloroform kann er rein und völlig weiß erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt über 325°.

Das gereinigte Kondensationsprodukt stellt einen schön blauschwarz gefärbten, deutlich in Nadeln kristallisierenden Körper dar, der bei 278° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt. B_k erweist sich in der Mehrzahl der gewöhnlichen Lösungsmittel unlöslich und geht nur mit Chloroform, Benzol und Eisessig in geringem Grade in Lösung. Gut geeignet zum Umkristallisieren zeigt sich Pyridin, aus welchem B_k in schön schwarzen Nadeln mit grünlichem Schimmer erhalten wird. Besonders auffallend und zugleich charakteristisch ist bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge die Bildung einer stark blaugefärbten Lösung; aus dieser fällt B_k wieder beim Verdünnen mit Wasser aus. Gibt man zu der blauen Lösung eine Säure zu, so scheidet sich ein mehr braunschwarzer Körper ab, der im Gegensatz zu B_k in wäßrigem Alkali löslich ist, vorläufig jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Bei der Darstellung des Kondensationsproduktes wurden kleinere Versuche angestellt, um zu ermitteln, bei welchem Mischungsverhältnis der Ausgangsmaterialien die besten Ausbeuten an B_K erhalten werden.

1. Einwirkung der theoretischen Mengen: 3 g Phtalimid mit 7.1 g Phenylmethylpyrazolon.

Bei der Reinigung mit Alkohol erhält man ca. 5 g Imid von S_{II}, dagegen nur 2.35 g B_K = 25% der theoretischen Ausbeute.

2. Einwirkung der doppelten theoretischen Menge von Phenylmethylpyrazolon: 19 g mit 4 g Phtalimid.

Es entsteht bedeutend weniger Imid von S_{II}, dagegen 9.3 g B_k = 74% der Theorie.

3. Einwirkung der $2^1/_2$fachen theoretischen Menge Phenylmethylpyrazolon: 88.75 g mit 15 g Phtalimid.

Hierbei werden 36 g B_k = 77% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Ein im gleichen Mischungsverhältnis wie oben im Autoklaven bei 150° angesetzter Versuch ergab 37 g B_k = 79% Ausbeute.

Auch bei Ausführung der Reaktion in größerem Maßstabe, z. B. 30 g Phtalimid mit der $2^1/_2$fachen theoretischen Menge Phenylmethylpyrazolon, erhält man Ausbeuten bis zu 75%.

Zur Analyse wurde B_k aus Pyridin umkristallisiert, hierauf mit heißem Alkohol ausgekocht und im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

I. 0.3050 g gaben 0.8163 g CO_2 und 0.1336 g H_2O.
II. 0.1264 g gaben 0.3389 g CO_2 und 0.0550 g H_2O.
III. 0.2474 g gaben bei 23° und 709 mm = 35.4 ccm feuchten N.
IV. 0.1548 g gaben bei 22° und 708 mm = 22.00 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	72.99	4.87	
II.	73.12	4.83	
III.			15.01
IV.			14.97

Berechnet für $B_k = C_{28}H_{21}N_5O_2$:

C = 73.20%

H = 4.57%

N = 15.25%.

Verseifung von B_k und Gewinnung der „gelben Säure“.[1])

Wie bereits László festgestellt hat, erweist sich am geeignetsten 30% Kalilauge und zwar in einer Menge von ungefähr 200 g auf je 10 g B_k. Hiernach verseifte ich Portionen bis zu 30 g B_k und erhielt immer befriedigende Resultate.

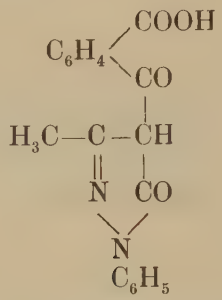
Das zunächst in der Lauge schwimmende, suspendierte Kondensationsprodukt geht beim Erhitzen auf dem Sandbade rasch mit Blaufärbung in Lösung; dann wird die Flüssigkeit rötlich, während gleichzeitig Ammoniakabspaltung eintritt. In dem Maße, wie der Farbenwechsel sich vollzieht, scheidet sich in der Lösung ein schwarzblaues, teigartiges Produkt aus. Bei weiterem Kochen färbt sich die Lösung immer heller und trübt sich infolge Ausscheidens eines sehr fein verteilten, weißen Niederschlags. Bei Beendigung der Verseifung ist die Flüssigkeit schwach rötlich gefärbt.

Durch vorsichtiges Abgießen kann die Lösung leicht von dem schwarzblauen, schmierigen Rückstand getrennt werden. Wie aus vielen Versuchen hervorgeht, enthält sie fast nur das Kaliumsalz der sogen.

---

[1]) László, Dissert. Seite 22.

Bauer'schen Aufspaltungssäure[1]), welche mit Säuren daraus ausgefällt wird. Behandelt man diesen Körper, dem die Konstitution:



zukommt, in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, so erhält man zunächst eine tiefrot gefärbte Lösung, aus welcher in der Kälte rote, spießige Nadeln von S_{II} auskristallisieren.

Das teigartige Produkt wird mit heißem Wasser behandelt, wodurch das Kaliumsalz der gelben Säure in Lösung geht; diese ist gewöhnlich durch einen anderen, gelösten Körper mehr oder weniger stark violett gefärbt. Als Rückstand hinterbleibt ein fein verteilter, in dünnen Schichten stahlblau, sonst schwarz aussehender Körper. — Zur weiteren Reinigung fällt man zunächst mit Säure aus und behandelt den bläulichen Niederschlag mit Sodalösung; ein jetzt zurückbleibendes schwarzes bis violettblaues Produkt kann leicht durch Filtrieren getrennt werden. Die in Soda, beziehungsweise Alkali, unlöslichen Körper erweisen sich bei näherer Untersuchung als Gemische: das bereits erwähnte stahlblaue Produkt läßt sich durch Behandeln mit alkoholischem Kali zerlegen in einen unlöslichen und einen löslichen Körper. Den ersteren löst unter

[1]) Bauer, Dissert. Seite 35.

den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nur das Pyridin in merkbarer Menge. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine purpurrote Lösung. Der Schmelzpunkt liegt über 325°.

Die daneben vorhandene lösliche Substanz färbt das alkoholische Kali tiefviolett und kann daraus beim Verdünnen mit Wasser, auf Zugabe einer Säure oder durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt werden. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, werden feine, spießige, schwarzviolette Nadeln gebildet. Beim Aufstreichen auf den Tonteller nehmen sie messingartigen Glanz an. Dieses Produkt ist in Pyridin und Nitrobenzol mit intensiv blauer Farbe löslich und bildet, mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, gleichfalls eine purpurrote Lösung. Auch B_k verhält sich ganz ähnlich, woraus hervorgeht, daß diese obigen beiden Körper dem Kondensationsprodukte noch sehr nahe stehen müssen. In größeren Mengen erhält man das violette Produkt (FP über 325°), wenn die Verseifung mit zu wenig Lauge angesetzt wird: z. B. 20 g B_k mit 200 g 30% KOH, anstatt mit der doppelten Menge. Es bleibt dann auch nach längerem, zehnstündigem Kochen die Lösung im auffallenden Licht stark dunkelblau gefärbt. Im durchfallenden Licht ist sie dunkelrot mit violettem Stiche. B_k selbst konnte in dem unlöslichen Teil des teigartigen Produkts nicht aufgefunden werden.

Die Lösung des Kaliumsalzes der gelben Säure ist hellgelb gefärbt; beim Ausfällen mit Salzsäure erhält man daraus einen hell- bis rötlichgelben Niederschlag von freier, noch unreiner „gelber Säure“. Derselbe wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit heißem Wasser im evakuierten Exsikkator auf dem Tonteller getrocknet. Ein Trocknen dagegen im

Wasserbadtrockenschrank ist zu vermeiden, da hierbei Rotfärbung infolge teilweiser Umwandlung in S_I eintritt. Bei Verseifung von 10 g B_k erhält man 6—7 g Rohsäure. Diese schmilzt nach vorhergehender Sinterung zwischen 115°—118° unter Rotfärbung und Aufschäumen. Sie ist leicht in Alkali und Sodalösung mit gelber Farbe löslich.

Die Rohsäure wird im Soxhletapparate mit Benzol ausgezogen. Es gehen zunächst dunkelrot gefärbte, harzige Produkte in Lösung. Sobald die auslaugende Benzollösung hellgelb gefärbt ist, wechselt man den Auffangkolben; besser unterbricht man jedoch jetzt das Ausziehen und kristallisiert sofort den schön gelb gefärbten, ziemlich reinen Hülseninhalt aus Benzol um. Schon nach dem ersten Umkristallisieren erhält man die Hauptmenge von reiner gelber Säure und zwar in schön ausgebildeten, honiggelben Tafeln. Eine ähnlich durchgeführte Extraktion mit Äther ist nicht so zweckmäßig. Das erhaltene reine Produkt sintert beim Erhitzen von 137° an unter Rotfärbung und schmilzt zwischen 152°—155° zu einer dunkelroten Flüssigkeit unter Aufschäumen.

Die von László[1]) bereits erwähnte Tatsache, daß der unscharfe Schmelzpunkt von einem Gehalt an Kristallbenzol herrühre, konnte nochmals einwandfrei nachgewiesen werden. Zunächst kristallisierte ich die oben erhaltene gelbe Säure aus Chloroform um, wobei das Kristallbenzol von diesem Lösungsmittel aufgenommen wurde. Die neue ebenfalls in Tafeln ausgebildete Kristallisation kann im evakuierten Exsikkator frei von Chloroform erhalten werden, was freilich erst

[1]) László, Dissert. Seite 25.

nach langem Stehen gelingt. Schneller wird dies erreicht beim Trocknen im Benzolbad bei ca. 75°. Ein weiteres Trocknen im Toluolbad ergibt keinen Gewichtsverlust mehr, sowie auch keinerlei Farbenveränderung.

Trocknet man in ähnlicher Weise die kristallbenzolhaltige gelbe Säure im Benzolbad, so kann durch den Gewichtsverlust der Gehalt an Kristallbenzol ermittelt werden.

2.1278 g gaben, bei 75° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0.2970 g. Bei Annahme eines Moleküls Kristallbenzol, also: $C_{28}H_{22}N_4O_4 \cdot C_6H_6$, berechnet sich der Gewichtsverlust zu: 0.2985 g.

Ein weiteres Trocknen im Toluolbad ergibt ebenfalls keinerlei Gewichtsabnahme wie Farbenveränderung; auch beim sofortigen Trocknen im Toluolbad färbt sich die benzolhaltige gelbe Säure nicht.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen reinen, unveränderten gelben Säure liegt bei 162°; Aufschäumen der dunkelroten Flüssigkeit findet nicht mehr statt.

A) Verbrennungen von kristallbenzolhaltiger Säure, die im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war:

I. 0.1980 g gaben 0.5334 g CO_2 und 0.0972 g H_2O.
II. 0.2008 g gaben bei 21° und 705 mm 20.20 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	73.47	5.45	
II.			10,60

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4O_4 \cdot C_6H_6$:

C = 73.38%
H = 5.03%
N = 10.70%

B) Verbrennungen von benzolfreier gelber Säure:

I. 0.1732 g gaben 0.4468 g CO_2 und 0.0754 g H_2O.
II. 0.2252 g gaben bei 21° und 707 mm 25.00 ccm feuchten N.
III. 0.1425 g gaben 0.3686 g CO_2 und 0 0624 g H_2O.
IV. 0.2126 g gaben 0.5488 g CO_2 und 0.0928 g H_2O.
V. 0.1882 g gaben bei 21° und 715 mm 20.70 ccm feuchten N.
VI. 0.2530 g gaben bei 20° und 712 mm 27.60 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%	
I.	70.35	4.84		Aus Benzol
II.			11.74	
III.	70.55	4.87		
IV.	70.40	4.85		Aus Chloroform
V.			11.76	
VI.			11.67	

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4O_4$:

C = 70.30%
H = 4.60%
N = 11.71%.

Eigenschaften der gelben Säure.

Sie ist leicht löslich mit rein gelber Farbe in Alkohol, Chloroform, Azeton und Eisessig, schwerer in Benzol, Äther und Ligroïn. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung mehr gelbrot. Sie kristallisiert, wie schon erwähnt, besonders schön aus Chloroform in großen gelben Tafeln. Mit nicht zu verdünnter Lauge behandelt, geht ein kleiner Teil mit gelber Farbe in Lösung, während die Hauptmenge des gebildeten Salzes als teigartiges Produkt zurückbleibt und erst beim Verdünnen mit Wasser in Lösung geht. Verdünnte Säuren lösen die gelbe Säure nicht; dagegen ist sie löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder

aus. Erhitzt man jedoch die Lösung, so färbt sie sich zunächst dunkler, später heller; ein Zusatz von Wasser fällt jetzt nichts mehr aus, wahrscheinlich infolge eingetretener Sulfurierung. In konzentrierter Salzsäure ist die gelbe Säure gleichfalls löslich, ohne daß hier jedoch beim Erwärmen irgendeine Veränderung stattfindet. Konzentrierte Salpetersäure löst in der Kälte die gelbe Säure zwar nicht, färbt sie jedoch nach einiger Zeit ziegelrot. Beim Erhitzen geht ein Teil mit hellgelber Färbung in Lösung; die noch ungelöst bleibende gelbe Säure wird schließlich blauviolett. Ein ähnliches Verhalten zeigt sie auch gegenüber verdünnter Salpetersäure.

Besonders charakteristisch sind die Veränderungen der gelben Säure.

Umwandlungen der „gelben Säure".

I. Darstellung eines Anhydrids[1]).

„Gelbe Säure" ist in Essigsäureanhydrid mit gelbroter Farbe löslich; beim Erhitzen färbt sich die Lösung dunkelrot, nach kurzem Kochen braunschwarz. Dabei scheidet sich ein einheitlich in braun- bis rotschwarzen, spießigen Nadeln kristallisierender Körper aus. Ebenso gibt die Mutterlauge beim Eingießen in Wasser die gleichen Kristalle. Das Anhydrid schmilzt zwischen 305°—306°.

Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, etwas löslich in Essigsäureanhydrid und Benzol; als bestes Lösungsmittel erweist sich Pyridin, aus welchem es in einheitlichen Nadeln kristallisiert.

Das Anhydrid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, am besten bei kurzem Erwärmen. Gießt man die Lösung in Wasser, so fällt die ursprüngliche gelbe Säure wieder aus.

Das im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Anhydrid wurde analysiert.

I. 0.1638 g gaben 0.4402 g CO_2 und 0.0670 g H_2O.

II. 0.1768 g gaben bei 21° und 721 mm 20.00 ccm feuchten N

Nr.	C%	H%	N%
I.	73.29	4.54	
II.			12.20.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_4O_3$:

C = 73.04%
H = 4.35%
N = 12.17%.

[1]) László, Dissert. S. 30.

II. Überführung in S_I.

1 g gelbe Säure wird im Ölbade bis auf ca. 170° erhitzt[1]). Von 140° an findet schon starke Rotfärbung statt; über 156° bildet sich eine tiefdunkelrote Flüssigkeit, die nun einige Zeit obiger Temperatur ausgesetzt wird. Nach dem Erkalten entsteht eine rote, glasig erstarrte Schmelze, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. 0.95 g Rohprodukt gaben 0.69 g reines S_I.

S_I selbst kristallisiert in derben, roten Prismen, sowie auch in großen Blättern, und besitzt einen Schmelzpunkt von 209°—211° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Es ist alkalilöslich mit stark dunkelroter Farbe. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure spaltet S_I ein Molekül Wasser ab und geht in einen gelblichweißen Körper S_{III} mit einem Schmelzpunkt von 261° über.

Um zu sehen, ob schon unterhalb des Schmelzpunktes der gelben Säure eine Bildung von S_I möglich ist, mischte ich 1 g mit einer äquivalenten Menge Phenylmethylpyrazolon. Es zeigte sich nun, daß bereits bei 100°—105° eine dunkelrote Schmelze sich bildet, die noch einige Zeit dieser Temperatur ausgesetzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die zerkleinerte Schmelze zur Trennung von Phenylmethylpyrazolon und eventuell unveränderter gelber Säure mit Benzol ausgezogen, wobei nur kleinere Mengen S_I gelöst wurden. Der Rückstand, aus Alkohol umkristallisiert, lieferte 0.58 g reines S_I.

Die Umwandlung in S_I bemerkte ich außerdem noch bei Wasserbadtemperatur, wenn gelbe Säure in

---

[1]) László, Dissert. Seite 27.

Ammoniak gelöst und die Lösung dann ganz eingedampft wird. Es scheidet sich direkt S_I aus, das bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser ungelöst bleibt. Durch Eindampfen des Filtrates erhält man immer neue Mengen von S_I, indem offenbar in der Lösung vorhandenes Ammoniumsalz von S_I dissoziiert.

III. Abspaltung eines Moleküls Phenylmethylpyrazolon unter Bildung von S_{II}.

a) Beim Erhitzen mit Lösungsmitteln.

Wie schon László[1]) gezeigt hat, gelingt die Abspaltung von Phenylmethylpyrazolon unter Bildung von S_{II} beim Erhitzen mit Nitrobenzol. Die Lösung färbt sich dabei allmählich dunkelrot und bei Zugabe des fünffachen Volumens Alkohol kristallisieren rote, spießige Nadeln von S_{II} mit einem Schmelzpunkt von 216°—217° aus. S_{II} ist unlöslich in Alkali. Beim Erhitzen mit genügend starkem Alkali findet die bereits erwähnte Bildung von Bauer'scher Aufspaltungssäure statt. Ganz analog verhielt sich gelbe Säure bei einem Versuche mit Pyridin.

Weiter erhitzte ich gelbe Säure mit Toluol bei 115° im Ölbad. In diesem Falle kristallisierten aus der schließlich dunkelrot gefärbten Lösung zuerst kleine Mengen von S_{II} aus, dann hauptsächlich S_I. Es scheint dies dafür zu sprechen, daß die Umlagerung der gelben Säure in S_I über S_{II} erfolgt; denn S_I spaltet sich beim Erhitzen mit Pyridin nicht in S_{II}.

b) Durch Oxydation.

Gelbe Säure wird in Eisessig gelöst und mit wenig Nitritlösung versetzt. Es fällt sofort ein schön roter,

[1]) László, Dissert. Seite 29.

in kleinen, spießigen Nadeln kristallisierender Körper aus, der leicht als S_{II} erkannt wurde; auch einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure bewirken nach kurzer Zeit eine Bildung von S_{II}. — In gleicher Weise wird auch S_I bei der Oxydation gespalten.

Wird dagegen das Anhydrid der gelben Säure in Eisessig fein verteilt und darauf mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Nitritlösung versetzt, so löst es sich beim Erhitzen zwar ebenfalls mit tiefroter Farbe; S_{II} entsteht jedoch nicht.

c) Durch Bromierung.

Mit der gelben Säure wurde ein ähnlicher Versuch durchgeführt, wie es Bauer[1]) und auch László[2]) mit S_I getan haben. Löst man letzteres in der gerade hinreichenden Menge Alkohol und versetzt diese Lösung auf einmal mit einer 3—4 Molekülen entsprechenden Menge Brom, das am besten in Chloroform gelöst ist, so kristallisiert nach einiger Zeit ein gelblichweißes Bromderivat aus, das beim Liegen an der Luft allmählich rötlich wird. Schneller erfährt das Bromderivat eine Zersetzung, wenn man es, in Alkohol suspendiert, einige Tage stehen läßt. Statt des Bromkörpers ist dann ein Niederschlag von S_{II} vorhanden. Sehr rasch verläuft die Spaltung unter Abscheidung von S_{II} beim Kochen mit Alkohol. Gibt man zur alkoholischen Lösung von S_I 1—2 Moleküle Brom, oder läßt man die Bromlösung allmählich zufließen, so erfolgt nur eine Abscheidung von S_{II}, die dann sehr rasch vor sich geht. Werden 2 bis 3 Moleküle Brom angewandt, so mischen sich den Kristallen von S_{II} auch solche des Bromderivats bei.

[1]) Bauer, Dissert. Seite 32.

[2]) László, Dissert. Seite 43.

Gelbe Säure ist in Alkohol leichter löslich wie S_I. Ich löste nun zum Zwecke der Bromierung einmal in der gerade hinreichenden Menge Alkohol und dann auch in der für S_I angewandten. Fügt man in beiden Fällen eine überschüssige Bromlösung (3—4 Mol. Brom enthaltend) zu, so fällt immer sofort S_{II} aus. Auch bei noch stärkerer Verdünnung mit Alkohol kann keine Bildung eines Bromderivates bemerkt werden. In der gleichen Weise wie bei S_I fällt auch S_{II} aus, wenn nur wenig Bromlösung zugegeben wird.

IV. Bildung des Imids von S_{II}.

Eine Mischung von gelber Säure mit einer überschüssigen Menge Karbamid wird im Ölbad einige Stunden auf 150°—160° erhitzt. Dabei entsteht eine braunrote Schmelze.

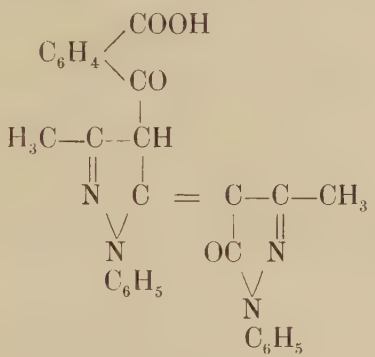
Löst man dieselbe nach dem Erkalten in Alkohol, so hinterbleibt sehr wenig eines schwarzblauen Produkts. Nach seinem Schmelzpunkt von 278°, sowie seiner Löslichkeit in alkoholischem Kali mit tiefblauer Farbe dürfte es B_k sein. In dem dunkelroten Filtrate schieden sich einheitliche, spießige Nadeln vom Schmelzpunkt 220°—221° aus; in diesem Produkt liegt also das Imid von S_{II} vor.

Ein gleichzeitig durchgeführter, entsprechender Versuch mit dem Anhydrid der gelben Säure führte gleichfalls zur Bildung des Imids von S_{II}; als Nebenprodukt in geringer Menge entstand auch hier B_k.

In beiden Fällen kann man unter Abspaltung eines Moleküls Phenylmethylpyrazolon die Bildung von S_{II} als Zwischenprodukt annehmen.

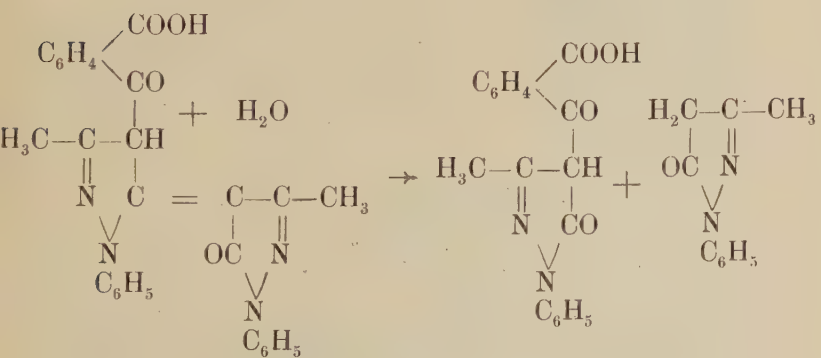
Versuche zur Aufklärung der Konstitution der „gelben Säure".

Zunächst wurden auf Grund der von László aufgestellten Konstitutionsformel:



folgende Versuche ausgeführt:

I. Spaltung im Sinne des Schemas:



II. Esterifizierung.

III. Darstellung eines Oxims.
IV. „ „ Semikarbazons.
V. „ „ Phenylhydrazons.

I. Spaltungsversuche.

1 g gelbe Säure wurde mit einer Lösung von 30 g Ätzkali in 100 ccm Wasser erhitzt. Auch bei fünfstündigem Kochen bleibt der größte Teil der Säure unverändert als Kaliumsalz in Form feiner, öliger Tropfen erhalten. Die Lösung selbst erfährt eine geringe Vertiefung ihrer Farbe. Übersättigt man nun mit Säure, so erhält man 0.95 g eines gelben Rohprodukts. Dieses besteht jedoch noch aus unveränderter gelber Säure; denn bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht ausschließlich das Anhydrid vom Schmelzpunkt: 305°[1]) und beim Umkristallisieren aus Benzol reine Säure in Form der dafür typischen gelben Tafeln.

Einen zweiten, ebenso ergebnislos verlaufenen Versuch führte ich durch längeres Erhitzen mit konzentriertem alkoholischen Kali aus und wandte auf 1 g gelbe Säure eine Lösung von 7 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol an.

Auch achtstündiges Erhitzen von 3 g gelber Säure mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 30 ccm Alkohol im Bombenrohr auf 180° veranlaßte keine Aufspaltung.

II. Esterifizierungsversuche.

A) Direkt.

In eine Lösung von gelber Säure in überschüssigem Methylalkohol wurde bei Wasserbadtemperatur am

[1]) Kleine Beimengungen von Bauer'scher Aufspaltungsäure zeigen sich unfehlbar durch Bildung von S_{II} an.

Rückflußkühler Salzsäuregas eingeleitet. Schon nach kurzer Einwirkung färbte sich die gelbrote Lösung über rot nach braun. Kurze Zeit darauf begann sich ein braunschwarzer, in spießigen Nadeln kristallisierender Körper auszuscheiden, bis ein dicker Kristallbrei entstanden war. Bei weiterem, einstündigem Erhitzen löste sich jedoch der Niederschlag allmählich wieder vollständig auf.

Eine während des Versuchs herausgenommene Probe des Zwischenprodukts zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, einheitliche, braunschwarze, spießige Nadeln. Dieselben schmolzen genau bei 305°. Hiernach liegt das Anhydrid der gelben Säure vor, wie es später noch weiter bewiesen wird.

Die Lösung wurde nach Beendigung des Versuchs in Wasser gegossen und der erhaltene gelbe Körper aus Benzol umkristallisiert. Da hierbei unveränderte gelbe Säure erhalten wurde, war sonach die Bildung eines Esters nicht eingetreten.

Bei einem weiteren Esterifizierungsversuche bildete das Anhydrid der gelben Säure, das in der hinreichenden Menge Methylalkohol suspendiert war, das Ausgangsmaterial. Nach längerem Einleiten von Salzsäuregas fand zunächst Braunfärbung statt; allmählich bildete sich eine hellgelbe Lösung, die sich über dunkelbraun in rot verfärbte, bis schließlich alles gelöst war. Aus einer solchen Lösung wurde gleichfalls unveränderte gelbe Säure erhalten.

Zur weiteren Kontrolle versuchte ich die Esterifizierung noch nach einer anderen Methode. 1 g gelbe Säure wurde mit einem überschüssigen Gemisch von 2 Gewichtsteilen Äthylalkohol und $1^1/_2$ Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure während mehrerer Stunden

auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde die erkaltete Lösung auf Eis gegossen. Auch hierbei erwies sich der ausfallende gelbe Niederschlag seinem Verhalten nach als unveränderte gelbe Säure.

B) Indirekt über das Silbersalz.

Eine Lösung von gelber Säure in der berechneten Menge Ammoniak wurde nach genügendem Verdünnen mit Wasser mit einer überschüssigen ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt; ein entstandener Niederschlag vom Silbersalz wurde durch Zugabe von etwas Ammoniak wieder gelöst. Es wurde nun auf dem Wasserbade solange abgedampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Hierbei fiel ein zunächst hellgelber, mit der Zeit aber sich braungelb färbender Körper aus. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit heißem Wasser im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zur Analyse vorsichtig verascht und geglüht:

0.9128 g gaben 0.2834 g Silber = 31.05 %.

Bei Annahme eines Silberdoppelsalzes:

$C_{28}H_{20}Ag_2N_4O_4$ berechnet sich ein theoretischer Silbergehalt = 31.21 %.

2 g dieses Silberdoppelsalzes wurden mit der $1^1/_2$fachen äquivalenten Menge Jodäthyl im Bombenrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das durch freies Jod rotgefärbte Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen, in welchem es mit Ausnahme des gebildeten, unlöslichen Jodsilbers ziemlich leicht löslich ist. Zur Beseitigung von etwas gelöstem Jod wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünntem Alkali ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dunkelrot gefärbtes Harz zurück,

das keine Neigung zum Kristallisieren zeigte und, soweit die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel in Betracht kommen, etwas schwer in Ligroïn und Petroläther löslich war. Da es in Alkali unlöslich ist, geht hervor, daß die beiden sauren Wasserstoffatome der gelben Säure verschwunden sind, also normalerweise durch Äthylgruppen ersetzt sein sollten. Das Produkt schmilzt nach vorheriger, starker Sinterung von 70° ab zwischen 75° bis 80°.

Zur eventuellen Identifizierung versuchte ich noch, dieses harzartige Produkt zu verseifen und erhitzte es zu diesem Zwecke so lange mit alkoholischem Kali, bis eine herausgenommene Probe in Wasser in Lösung blieb. Die Lösung wurde dann mit Säure versetzt. Der dadurch erhaltene gelbe Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Azeton, Essigäther, Äther, etwas schwerer in Ligroïn und Petroläther. Kristallisationsversuche waren ergebnislos, ebenso gab eine Lösung davon in Eisessig, mit wenig Salpetersäure versetzt, kein S_{II}.

Zu einem sehr interessanten Ergebnis kam ich, als ich zum Zwecke der Darstellung des Silbersalzes, analog wie Bauer bei S_I[1]), die Lösung der gelben Säure in Ammoniak zunächst abdampfte. Die Lösung wurde dabei zusehends röter, schließlich dunkelrot und hinterließ als Rückstand S_I. Dies zeigt, daß die gelbe Säure schon beim Erhitzen mit einer wäßrigen Ammoniaklösung in ein Ammoniumsalz von S_I umgewandelt wird. — Das daraus dargestellte Silbersalz wurde als dunkelrotes Produkt erhalten.

Eine Silberbestimmung ergab in:

0.3122 g = 0.0956 g Silber = 30.62 %.

[1]) Bauer, Dissert. Seite 17.

III. Verhalten gegenüber Hydroxylamin.

3 g gelbe Säure in der berechneten Menge Sodalösung wurden mit einer Lösung von 2.5 g salzsaurem Hydroxylamin in 8 ccm Wasser versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Beim vorsichtigen Fällen mit Säure erhielt ich jedoch nur unveränderte gelbe Säure.

Auch ein weiterer Versuch, bei welchem gelbe Säure in der hinreichenden Menge Alkohol gelöst war und mit je einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali versetzt wurde, ergab nach vierstündigem Erhitzen am Rückflußkühler und darauffolgendem Ausfällen mit Säure kein Oxim.

IV. Verhalten gegenüber Semikarbazid.

Eine Lösung von gelber Säure in Alkohol wurde mit der $1^1/_2$fachen Menge salzsaurem Semikarbazid und wasserfreiem, reinem Kaliumazetat versetzt und unter öfterem Schütteln längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Stunden begannen schöne gelbrote, spießige Nadeln auszukristallisieren, die zu Büscheln angeordnet waren. Ähnliche, wenn auch nicht so gut ausgebildete Kristallisationen bildeten sich bei vorsichtigem Verdünnen des rotgefärbten Filtrates mit Wasser.

Der erhaltene Körper ist sehr leicht löslich in Azeton und Chloroform, etwas schwerer in Methyl- wie Äthylalkohol, in Pyridin erst nach dem Erhitzen. In Ligroïn, Äther, Petroläther und Essigäther ist er fast unlöslich. Die Lösung selbst ist rotgefärbt. Beigemischte Harze beeinflussen die Löslichkeit, so daß er z. B. bei der Behandlung mit Alkohol ziemlich leicht in Lösung geht, aber schwer auskristallisiert. Am vorteilhaftesten zieht man die stark rotgefärbten,

harzigen Produkte mit Äther aus und kristallisiert nun erst aus heißem Alkohol um: Man erhält dabei ganz einheitliche, gelbrote, spießige Nadeln, die zu sternförmigen Büscheln angeordnet sind.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigt sich beim Erhitzen von 190° an Sinterung unter deutlicher Rotfärbung; zwischen 198°—200° schmilzt das Produkt zu einer dunkelroten, teigartigen Masse. Erst zwischen 240°—245° bildet sich ein deutlicher Meniskus, während bei 255° Zersetzung unter Aufschäumen stattfindet.

Das im Toluolbad gut getrocknete Produkt ergab folgende Werte:

I. 0.1976 g gaben 0.5018 g CO_2 und 0.0896 g H_2O
II. 0.1860 g gaben 0.4736 g CO_2 und 0.0844 g H_2O.
III. 0.1532 g gaben 0.3900 g CO_2 und 0.0706 g H_2O
IV. 0.1906 g gaben bei 19° und 722 mm 30.20 ccm feuchten N.
V. 0.1884 g gaben bei 22° und 714 mm 31.00 ccm feuchten N.
VI. 0.1710 g gaben bei 21° und 732 ccm 27.40 ccm feuchten N.
VII. 0.1038 g gaben bei 20° und 733 mm 16.60 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	69.26	5.04	
II.	69.44	5.04	
III.	69.43	5.12	
IV.			17.29
V.			17.48
VI.			17.56
VII.			17.63

Eine Deutung dieser Zahlen wird später versucht werden. —

Das Produkt ist in Alkali leicht mit roter Farbe löslich, woraus hervorgeht, daß noch saure Wasserstoffatome vorhanden sein müssen. In verdünnter

Salzsäure geht es erst beim Kochen in Lösung und fällt beim Erkalten als gelblichweißer, voluminöser, fein spießig kristallisierender Niederschlag aus. Dieses Verhalten rührt von der Bildung von salzsaurem Salze her: denn bei reichlicher Zugabe von Wasser färbt sich das Produkt gelbrot und zeigt dann wieder den oben angegebenen Schmelzpunkt. Beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung schon in der Kälte weiß und voluminös. Ein analoges Verhalten findet auch bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure statt. Verdünnte Salpetersäure löst das Produkt in der Kälte schwer und zersetzt es beim Erhitzen unter Abspaltung eines hellgefärbten Körpers. Mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure behandelt, entsteht eine rote Lösung; in dieser Beziehung verhält sich das Produkt wesentlich verschieden von der gelben Säure.

V. Verhalten gegenüber Phenylhydrazin.

2.5 g gelbe Säure, in genügend Eisessig gelöst, wurden mit der $1^1/_2$fachen Menge Phenylhydrazin versetzt und die Lösung bei Wasserbadtemperatur noch etwas erwärmt. Hierbei geht die zuerst rein gelbe Farbe rasch in eine dunkelrote über. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt ein feinkörniger, braunschwarzer Körper aus, der bei 271° schmilzt. Ausbeute = 2.8 g.

Zur Reinigung wurde zuerst wiederholt mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei schließlich ein dunkelrotbrauner Rückstand vom Schmelzpunkt 279° zurückblieb. Derselbe ist in der Mehrzahl der gewöhnlichen organischen Lösungsmittel unlöslich; dagegen löst er sich in Pyridin mit blauvioletter, in Eisessig mit roter

Farbe. Löst man die Substanz in Eisessig und verdünnt dann vorsichtig mit Wasser, so kristallisieren feine, dunkelrote Prismen aus, die bei 283° schmelzen. Dieselben sind in Alkali löslich.

Die im Toluolbad getrocknete, schwer verbrennliche Substanz lieferte folgendes Analysenergebnis:

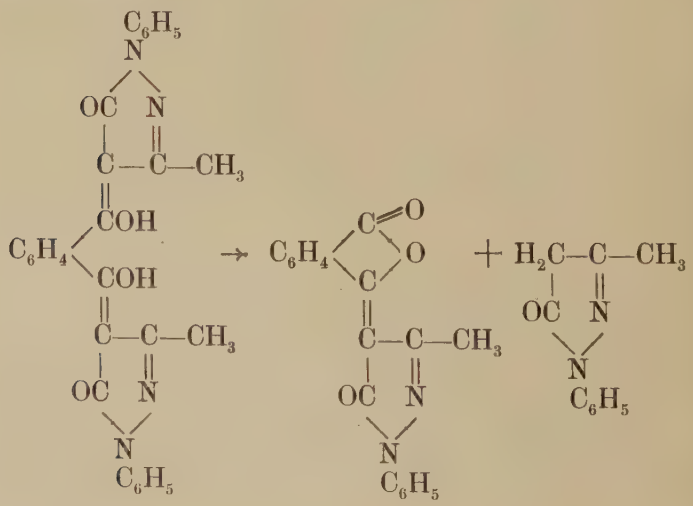
I. 0.2104 g gaben 0.5694 g CO_2 und 0.0924 g H_2O.
II. 0.1872 g gaben 0.5052 g CO_2 und 0.0838 g H_2O.
III. 0.2390 g gaben bei 20° und 716 mm 33.80 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	73.81	4.88	
II.	73.67	4.97	
III.			15.22

Eine Erklärung dieser Zahlen folgt später.

Konstitutionserörterungen der „gelben Säure".

Die im experimentellen Teil angeführten Umwandlungen der gelben Säure in S_I, sowie in S_{II}, unter Abspaltung von Phenylmethylpyrazolon, sind sehr schwer auf Grund der von László für diese Verbindung aufgestellten Konstitutionsformel zu verstehen. Weiter führen die ergebnislos verlaufenen Spaltungsversuche mit Alkalien (vgl. S. 28), sowie hauptsächlich das Mißlingen der Esterifizierung von gelber Säure unbedingt dazu, die alte Anschauung zu verlassen und die in der Einleitung bereits erwähnte symmetrische Formel für die gelbe Säure anzunehmen. Es findet dann auch der fast quantitativ verlaufende Übergang in S_I eine zwanglose Erklärung. Man braucht nur anzunehmen, daß das aus der gelben Säure beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, etwa nach dem Schema:



sehr leicht entstehende S_{II} sich im weiteren Verlaufe der Reaktion in bekannter Weise mit dem abgespaltenen Phenylmethylpyrazolon kondensiert.

Das mit Semikarbazid erhaltene Produkt ist kein einfaches Semikarbazon. Ein solches würde nämlich die empirische Formel: $C_{29}H_{25}N_7O_4$ besitzen, welche erfordert:

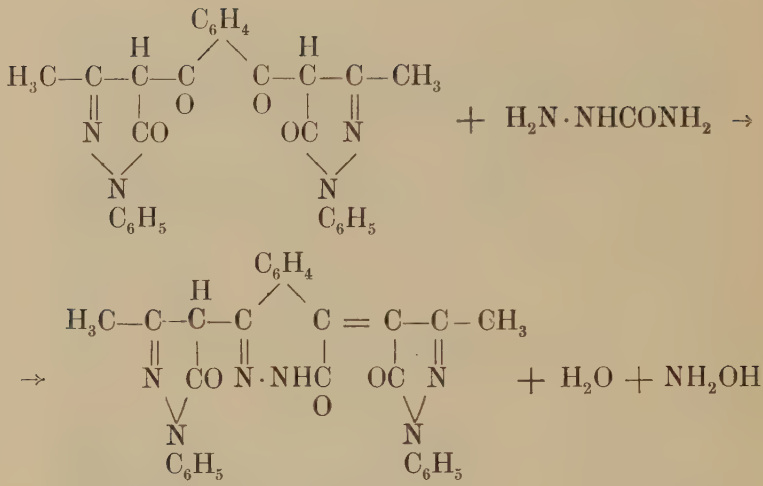
$$C = 65.05\%$$
$$H = 4.67\%$$
$$N = 18.32\%$$

Noch viel weniger entsprechen die gefundenen Analysenzahlen einem Semikarbazon mit 2 Semikarbazidresten.

Berechnet für $C_{30}H_{28}N_{10}O_4$:

$$C = 60.81\%$$
$$H = 4.73\%$$
$$N = 23.65\%$$

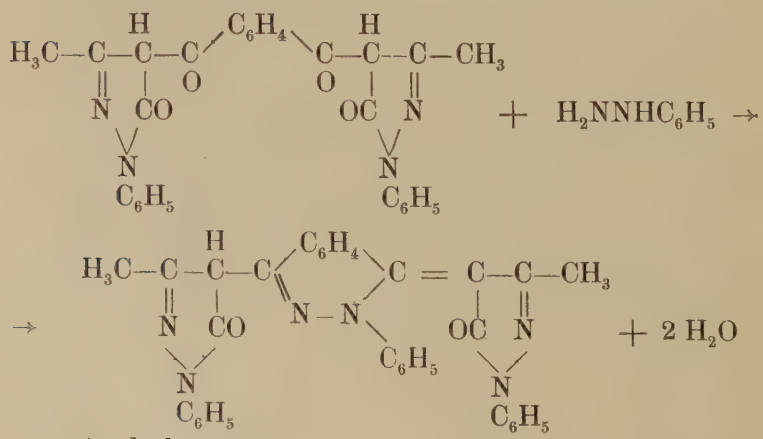
Gegen die Annahme, daß eine gewöhnliche Semikarbazonbildung stattgefunden hat, spricht auch die Tatsache, daß das erhaltene Produkt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure lediglich in sein salzsaures Salz verwandelt wird. Dagegen würde sich die empirische Zusammensetzung der Substanz sowie ihr Verhalten in Einklang bringen lassen mit der Annahme, daß die Einwirkung von Semikarbazid unter gleichzeitiger Abspaltung von Hydroxylamin nach dem folgenden Schema erfolgt:



Berechnet für $C_{29}H_{22}N_6O_3$:

C = 69.32%
H = 4.38%
N = 16.73%

Ein derartiger Verlauf der Reaktion findet eine gewisse Stütze dadurch, daß auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf gelbe Säure anscheinend unter Ausbildung eines Ringes gemäß der Gleichung:

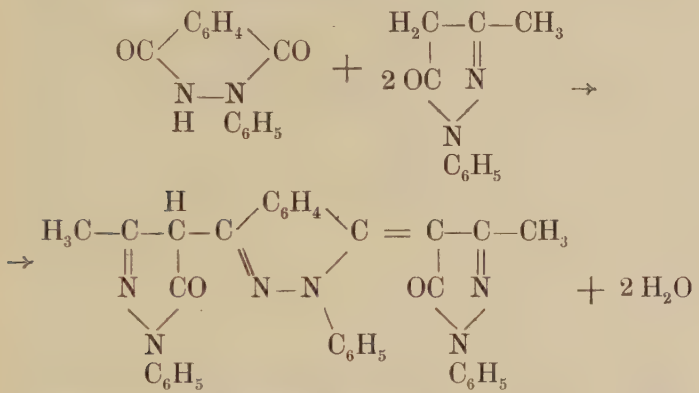


zustande kommt.

Berechnet für $C_{34}H_{26}N_6O_2$:

C = 74.18%
H = 4.73%
N = 15.27%

Die zur Prüfung dieser Auffassung versuchte Synthese der Verbindung durch Kondensation von β-Phtalylphenylhydrazin mit Phenylmethylpyrazolon, wohei dieselbe nach der Gleichung:



entstehen konnte, hatte jedoch leider keinen Erfolg.

Reduktion von „gelber Säure".

15 g gelbe Säure wurden in verdünnter, überschüssiger Natronlauge gelöst und durch allmähliche Zugabe von Zinkstaub in der Kälte unter Umrühren reduziert. Die ursprünglich stark rotgelbe Lösung nimmt dabei einen mehr grünlichgelben Ton an und wird allmählich heller. Zuletzt ist sie hellgelb. Nach Beendigung der Reduktion wird mit Wasser verdünnt und vom ungelöst gebliebenen Zinkstaub abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat scheidet bei Säurezusatz einen gelben Niederschlag aus. Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt = 13.6 g.

Das erhaltene Produkt erweist sich teilweise sehr leicht löslich in Azeton, Chloroform und Alkohol, während ein stark gelb gefärbter Körper erst bei weiterer Zugabe des Lösungsmittels ziemlich schwer gelöst wird. Das Reduktionsprodukt wurde daher in genügend Methylalkohol gelöst. — Beim Erkalten fiel ein goldgelber, stark glänzender, in langen spießigen Nadeln kristallisierender Körper aus. Er wurde in einer Ausbeute von 2.8 g = 20.6 % des rohen Reduktionsprodukts erhalten.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung findet von 185° an starke Sinterung unter gleichzeitiger Rotfärbung statt; hierauf schmilzt das Produkt bei 195° zusammen, gibt aber erst bei 198° einen Meniskus.

Es ist in Chloroform, Azeton, Eisessig mit stark rotgelber Farbe leicht löslich, schwerer in Äthyl- wie

Methylalkohol, sehr schwer in Essigester, Ligroïn und Benzol. In verdünntem wie konzentriertem Alkali ist es in der Kälte so gut wie unlöslich, geht aber beim Erwärmen allmählich in Lösung.

Analyse des im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkts[1]):

I. 0.1822 g gaben 0.4986 g CO_2 und 0.0876 g H_2O.
II. 0.1766 g gaben 0.4826 g CO_2 und 0.0836 g H_2O.
III. 0.1820 g gaben bei 22° und 722 mm 16.6 ccm feuchten N.
IV. 0.1996 g gaben 0.5458 g CO_2 und 0.0936 g H_2O.
V. 0.1644 g gaben 0.4498 g CO_2 und 0.0766 g H_2O.
VI. 0.2166 g gaben bei 18° und 726 mm 19.1 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	74.63	5.34	
II.	74.53	5.26	
III.			9.80
IV.	74.58	5.21	
V.	74.62	5.18	
VI.			9.72

Als Mittel ergibt sich aus diesen Analysenzahlen:

C = 74.60%
H = 5.25%
N = 9.75%
O = 10.40%

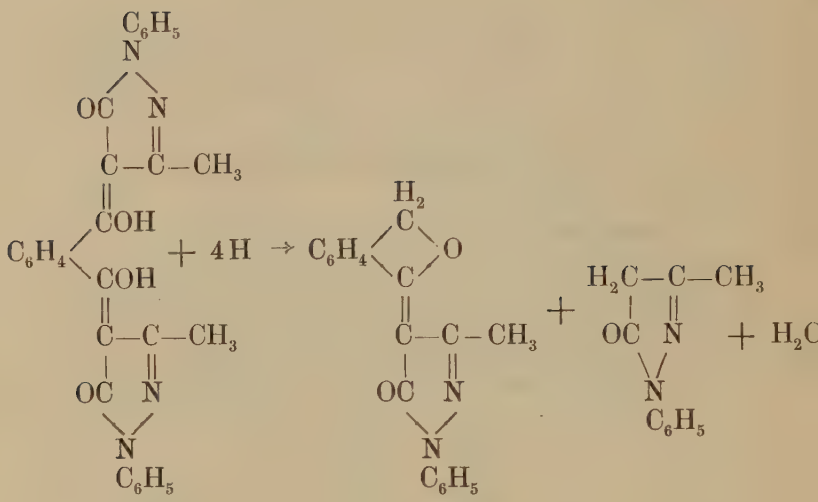
Eine Formel, die diesen Zahlen entspricht, ist:

$C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Berechnet: C = 74.48%
H = 4.83%
N = 9.66%
O = 11.03%

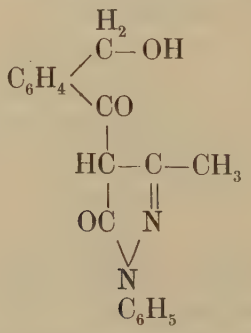
Es erscheint daher möglich, daß die Reduktion im Sinne des folgenden Schemas:

[1]) I—III und IV—VI sind Verbrennungen von 2 getrennt dargestellten Reduktionsprodukten.



vor sich geht.

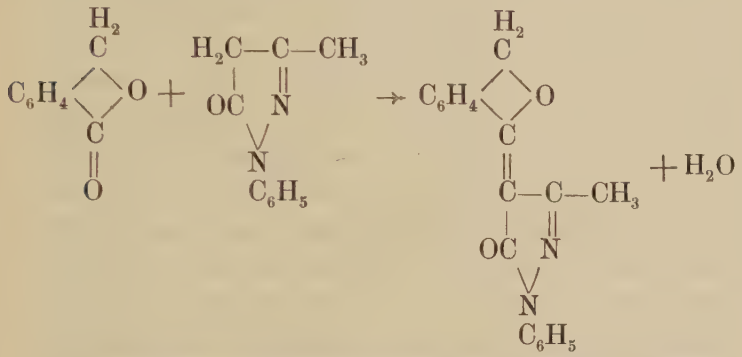
Diese Auffassung scheint mir dadurch gestützt zu werden, daß der Körper gefärbt und in Alkali unlöslich ist. Versuche, durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge die Brückenbindung aufzuspalten und so eine Verbindung von der Konstitution:



zu erhalten, waren ergebnislos. Es fand zwar eine Entfärbung statt; beim Eingießen in Wasser erhielt ich jedoch das ursprünglich gefärbte Produkt.

Zur Prüfung der obigen Annahme versuchte ich

noch eine Kondensation von Phtalid mit Phenylmethylpyrazolon. Der dabei stattfindende Vorgang war wie folgt gedacht:



Zu diesem Zwecke erhitzte ich 1 g Phtalid mit 1.4 g Phenylmethylpyrazolon (theor. 1.3 g) unter Zugabe wasserfreien Natriumazetats (0.4 g) 4 Stunden auf 130°—135°: Es bildete sich dabei eine durch harzige Produkte dunkelbraun gefärbte Schmelze, die aber später bei der Reinigung mit Wasser und Äther wieder in ihre ursprünglichen Komponenten zerlegt werden konnte. Ein weiterer, mit größerem Überschuß von Phenylmethylpyrazolon durchgeführter Versuch mißlang ebenfalls. —

Das methylalkoholische Filtrat des gelbroten Reduktionsprodukts scheidet auch bei weiterem, vorsichtigem Einengen keine kristallisierte Verbindung aus. Erst nach vollständigem Verdunsten des Methylalkohols hinterbleibt ein harzartiges, rotgelbes Produkt. Auf dem Tonteller abgepreßt, wird dasselbe nach einiger Zeit fest und läßt sich zu einem rotgelben Pulver zerreiben. Ausbeute = 10 g = 73.5%.

Das Produkt schmilzt nach einer bei 145° beginnenden Sinterung bei 158° unter Aufschäumen.

Sehr leicht löslich ist es in Alkohol, Azeton, Chloroform, läßt sich jedoch daraus nicht kristallisieren und wird immer als Harz zurückerhalten. In Äther, Petroläther, Ligroïn und Benzol ist es unlöslich.

Es wurde nun dieses Harz nochmals in der Wärme durch Erhitzen auf dem Drahtnetze reduziert. Beim Ausfällen mit Säuren erhielt ich jetzt ein hellgelbes Produkt. Beim Lösen in Methylalkohol kristallisierte nur ein ganz kleiner Teil aus, während die Hauptmenge wieder als Harz zurückblieb. Am günstigsten erwies sich zunächst eine Behandlung mit Essigäther, wodurch die Harze vollständig herausgelöst werden. Es tritt dabei teilweise Lösung ein; aber noch während des Erwärmens fällt ein weißer, in feinen stäbchenförmigen Nadeln kristallisierender Niederschlag aus. Bei Wiederholung dieses Ausziehens erhält man schließlich ein ganz rein weißes, größtenteils kristallisiertes Produkt. Es schmilzt undeutlich zwischen 195°—200° unter Aufschäumen.

Sehr kompliziert gestaltete sich die weitere Reinigung. Dieselbe geschah unter Benützung von Essigäther und Azeton; in beiden Lösungsmitteln ist der Körper sehr wenig löslich. Nur durch oftmaliges Ausziehen ist es möglich, einen größeren Teil in Lösung zu bringen. Es zeigt sich nun, daß sowohl aus Azeton wie aus Essigäther immer zweierlei Kristallformen erhalten werden, nämlich farblose stäbchenförmige Nadeln neben farblosen, glänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt übereinstimmend bei 207° unter Aufschäumen. Dagegen schmelzen die stäbchenförmigen Nadeln, die aus Azeton erhalten werden, bei 173°—176° unter Aufschäumen, die aus Essigäther erhaltenen hingegen bei 192° unter

Aufschäumen. Dieses so verschiedene Verhalten beruht höchstwahrscheinlich auf einer Bindung des Lösungsmittels; denn die beiden im Schmelzpunkt verschiedenen, aber doch sehr ähnlich in Nadeln kristallisierenden Körper können ineinander übergeführt werden durch Wechsel des betreffenden Lösungsmittels.

Die aus Azeton wie aus Essigäther gewonnenen zweierlei Kristallformen wurden hierauf aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält jetzt ganz einheitliche, stark glänzende Prismen, die immer an den beiden Enden schief abgeschnitten sind. Nach dem vollständigen Trocknen im Toluolbad schmelzen sie nach von 195° anfangender Sinterung bei 207° unter Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit. Kristallisiert man umgekehrt dieses einheitliche Produkt wieder aus Azeton oder Essigäther um, so erhält man wieder die oben erwähnten, teils in Prismen, teils in Nadeln, kristallisierenden Körper.

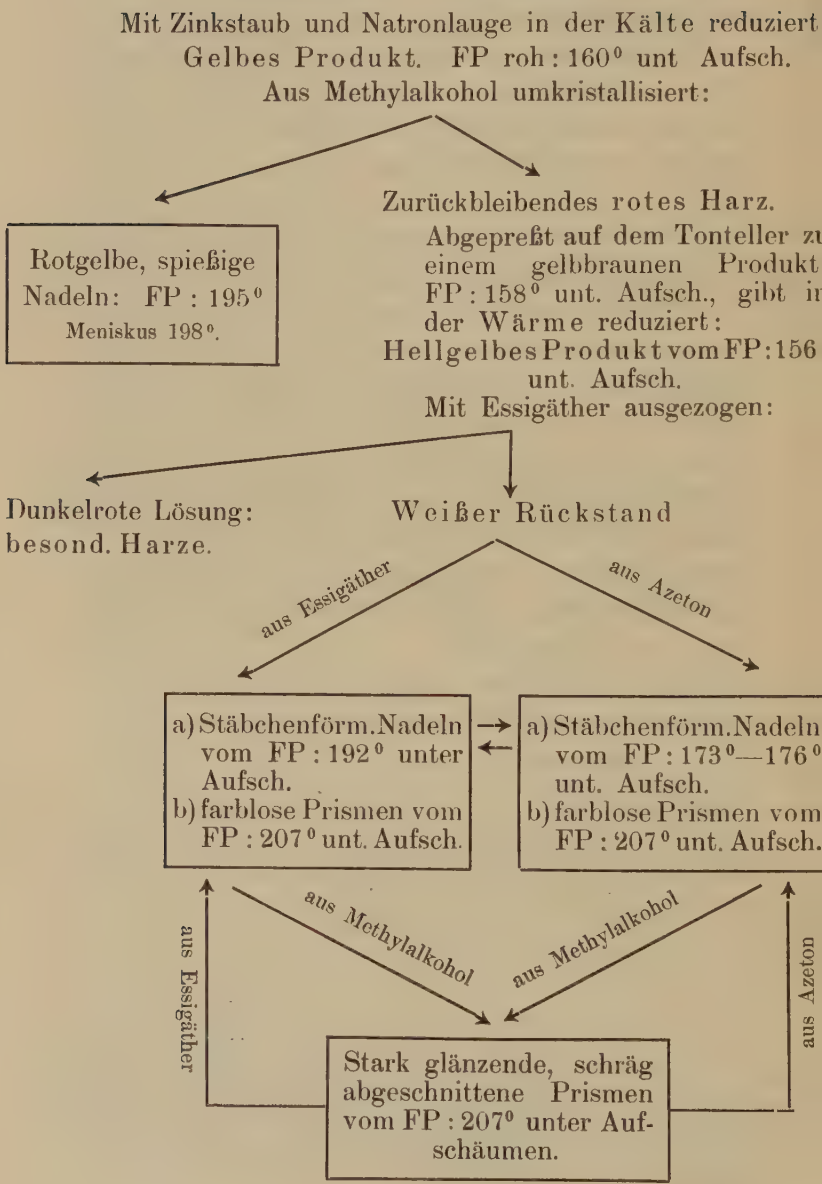
Das einheitliche, aus Methylalkohol gewonnene farblose Produkt gab folgende Analysenwerte:

I. 0.1870 g gaben 0.4792 g CO_2 und 0.0916 g H_2O.
II. 0.1790 g gaben 0.4584 g CO_2 und 0.0870 g H_2O.
III. 0.1882 g gaben bei 19° und 723 mm 20.00 ccm feuchten N.
IV. 0.1976 g gaben bei 19° und 723 mm 20.90 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	69.89	5.44	
II.	69.84	5.40	
III.			11.61
IV.			11.55

Eine Folgerung aus diesen Zahlen findet im Anschluß an die Reduktion von S_I statt; hier will ich noch eine Übersicht über die bei der Reduktion erhaltenen Körper geben.

Reduktion der gelben Säure.



Reduktion von S_I.

S_I wurde in gleicher Weise in alkalischer Lösung in der Kälte reduziert. Die ursprünglich dunkelrote Farbe der Lösung geht dabei über verschiedene Nüancen in braunrot über, worauf dann schnell Entfärbung eintritt. Durch Zugabe einer Säure fällt in dem vom Zinkstaub getrennten Filtrate ein weißgelber, voluminöser Niederschlag aus, der getrocknet, undeutlich bei 170°—173° unter Aufschäumen schmilzt. Bei Anwendung von 5 g S_I beträgt die Rohausbeute 4.5 g.

Das Rohprodukt ist schwer löslich in Äther, Ligroïn, Petroläther, Essigäther, Benzol, Azeton, leichter in Alkohol. Aus Äthyl- wie Methylalkohol umkristallisiert, kommt ein Teil in Form farbloser, stark glänzender Prismen heraus, die wie das farblose Reduktionsprodukt der gelben Säure bei 207° unter Aufschäumen schmelzen.

Diese Übereinstimmung im Schmelzpunkt und die ebenfalls vollständige Gleichartigkeit der Kristallform ließ sogleich vermuten, daß in beiden Fällen gleiche Körper erhalten worden waren. Dementsprechend blieb in der methylalkoholischen Lösung der größte Teil des Reduktionsproduktes von S_I als gelbrotes Harz zurück und die Reinigung konnte wie im oben erwähnten Falle mittelst Essigäther bewirkt werden. Dabei gehen die harzartigen Produkte in Lösung, während ein ebenfalls zum größten Teil in stäbchenförmigen Nadeln kristallisierter Rückstand hinterbleibt. Ferner ergeben sich bei der Behandlung mit Essigäther wie mit Azeton zwei verschiedene Kristallformen von den gleichen Eigenschaften, wie sie das farblose Reduktionsprodukt der gelben Säure aufweist.

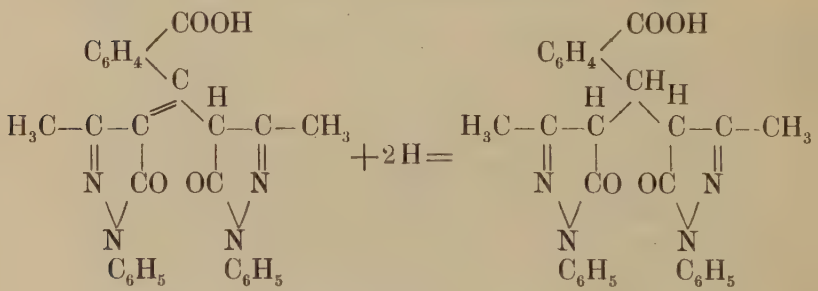
Für die Verbrennung wurden die aus Methylalkohol gewonnenen Prismen vom Schmelzpunkt 207° im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

I. 0.2156 g gaben 0.5520 g CO_2 und 0.1068 g H_2O.
II. 0.1948 g gaben 0.4980 g CO_2 und 0.0946 g H_2O.
III. 0.2164 g gaben bei 20° und 729 mm 23.00 ccm feuchten N.
IV. 0.2500 g gaben bei 20° und 725 mm 26.50 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	69.83	5.50	
II.	69.72	5.40	
III.			11.71
IV.			11.56

Es sind dies ganz ähnliche Zahlen, wie sie für das farblose Reduktionsprodukt der gelben Säure erhalten worden waren. Hieraus folgt, daß die gelbe Säure in der Wärme eine Umlagerung in S_I erfahren hat.

Den Vorgang bei der Reduktion von S_I selbst hat man sich wohl in folgender Weise zu denken:



Berechnet für $C_{28}H_{24}O_4N_4$:
C = 70.00%
H = 5.00%
N = 11.67%

Derivate aus dem farblosen Reduktionsprodukt vom FP: 207°.

I. Darstellung eines Methylesters.

In eine methylalkoholische Lösung des farblosen Reduktionsproduktes von gelber Säure wurde einige Stunden bei Wasserbadtemperatur Salzsäuregas eingeleitet. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fiel ein nahezu weißer Körper aus. Derselbe war sehr leicht löslich in Alkohol, Azeton, Chloroform, schwer löslich in Äther, Petroläther, Essigäther und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Die Trennung von harzigen Beimengungen gelang leicht mittelst Essigäther, wobei die Harze in Lösung gehen. Der Rückstand läßt sich nun am besten aus verdünntem Alkohol (2 Teile Alkohol: 1 Teil Wasser) kristallisieren, in welchem er schwer löslich ist. Man erhält ihn dann nach einigem Einengen der Lösung, besonders beim Reiben mit dem Glasstabe, in einheitlichen, farblosen Stäbchen, die teilweise sternförmig angeordnet sind. Diese haben nach einer Sinterung von 225° an einen Schmelzpunkt von 230°. Das Schmelzen erfolgt unter Rotfärbung und Aufschäumen.

I. 0.1132 g gaben 0.2928 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.
II. 0.1774 g gaben 0.4582 g CO_2 und 0.0896 g H_2O.
III. 0.2130 g gaben bei 19° und 723 mm 22.40 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	70.54	5.63	
II.	70.44	5.61	
III.			11.49

In ganz gleicher Weise wurde das Reduktionsprodukt von S_I esterifiziert. Der später mit Wasser ausgefällte weißgelbe Körper wurde mit Essigäther behandelt und so von den harzigen Bestandteilen getrennt. Aus verdünnter methylalkoholischer Lösung kristallisierten wie oben farblose, prismatische, teilweis sternförmig angeordnete Nadeln, die bei 225° sinterten und bei 230° unter Rotfärbung und Aufschäumen schmolzen.

I. 0.1734 g gaben 0.4490 g CO_2 und 0.0890 g H_2O.
II. 0.1886 g gaben 0.4876 g CO_2 und 0.0950 g H_2O.
III. 0.2146 g gaben bei 20° und 723 mm 22.50 ccm feuchten N.
IV. 0.2180 g gaben bei 20° und 723 mm 22.80 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	70.62	5.70	
II.	70.51	5.60	
III.			11.40
IV.			11.37

Berechnet für $C_{29}H_{26}N_4O_4$:
C = 70.44%
H = 5.26%
N = 11.34%

Zur weiteren Kontrolle wurde der von Bauer[1]) zuerst dargestellte Methylester von S_I in alkalischer Lösung mit Zinkstaub reduziert. Die dunkelrote Lösung wird dabei rasch entfärbt. Der später mit Säure ausgefällte weiße Körper kristallisiert aus verdünntem

[1]) Bauer, Dissert. Seite 23.

Methylalkohol in farblosen Stäbchen, die ebenfalls meist sternförmig angeordnet sind. Das Schmelzen erfolgt nach bei 225° beginnender Sinterung bei 230° unter Aufschäumen und Bildung einer roten Flüssigkeit. Dieses Verhalten ist vollständig identisch mit jenem des Esters aus dem farblosen Reduktionsprodukte.

Wird der Ester durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler verseift, so erhält man das ursprüngliche Reduktionsprodukt vom Schmelzpunkt 207°. Es finden dadurch die obigen Annahmen über den Verlauf der Reduktion der gelben Säure wie von S_I sichere Bestätigung.

II. Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid.

Das farblose Reduktionsprodukt von S_I wurde mit genügend Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die entstandene farblose Lösung einige Zeit bei Wasserbadtemperatur erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in viel Wasser gegossen und zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids einige Zeit erhitzt. Das zuvor harzartige, weiße Produkt erstarrt hierauf in der Kälte und läßt sich leicht auf dem Tonteller abpressen. Es läßt sich gut aus Alkohol umkristallisieren und kommt in feinen haarartigen Nadeln heraus, die verfilzt sind und einen sehr voluminösen, in Alkali unlöslichen Niederschlag bilden. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt die Substanz nach vorhergehender Sinterung von 207° an konstant bei 211° ohne Aufschäumen der gebildeten dunkelroten Flüssigkeit.

I. 0.1570 g gaben 0.4106 g CO_2 und 0.0710 g H_2O.

II. 0.1460 g gaben 0.3812 g CO_2 und 0.0648 g H_2O.

III. 0.1346 g gaben bei 20° und 715 mm 14.00 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	71.33	5.02	
II.	71.21	4.93	
III.			11.18

Ein in gleicher Weise mit dem farblosen Reduktionsprodukt aus gelber Säure durchgeführter Versuch mit Essigsäureanhydrid führte zu demselben Produkt.

Aus den gefundenen Analysenzahlen ergibt sich eine empirische Formel: $C_{30}H_{26}N_4O_4$.

Berechnet: C = 71.15%
H = 5.14%
N = 11.07%
O = 12.64%

1.976 g dieses Körpers wurden durch dreistündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdestillieren des Alkohols wurde die rötliche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und dabei ein rötlicher Körper erhalten.

Aus dem schwefelsauren Filtrate wurde durch vorsichtige, sechsstündige Destillation mit heißem Wasserdampf die Essigsäure ausgetrieben und mit $^1/_{10}$ normaler Lauge titriert: Verbraucht = 34.8 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Der Niederschlag selbst wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es ergaben sich so farblose Prismen, die unter Aufschäumen nach vorhergehender Sinterung bei 167° schmolzen. Die Verbrennung der bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrockneten Verbindung hatte folgendes Ergebnis:

I. 0.1796 g gaben 0.4134 g CO_2 und 0.0802 g H_2O.
II. 0.1966 g gaben 0.4516 g CO_2 und 0.0870 g H_2O.
III. 0.2520 g gaben bei 19° und 723 mm 24.20 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	62.77	4.96	
II.	62.65	4.92	
III.			10.49

Eine Deutung aller dieser Resultate wurde bisher nicht gefunden.

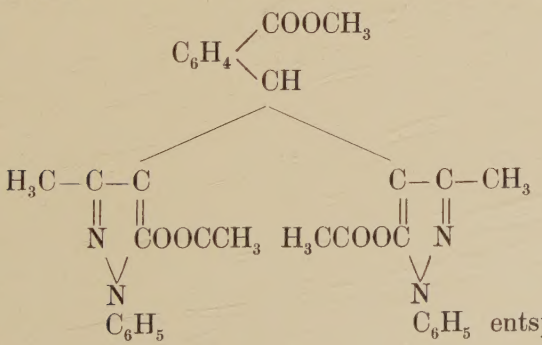
III. Verhalten des Esters des farblosen Reduktionsproduktes gegenüber Essigsäureanhydrid.

Dieser Versuch wurde, wie unter Nr. II angegeben, durchgeführt. Es ergibt sich dabei ein weißer, in Alkali unlöslicher Körper, der aus Äthylalkohol, besonders leicht beim Reiben mit dem Glasstabe, in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 157° kristallisiert.

I. 0.1892 g gaben 0.4772 g CO_2 und 0.0926 g H_2O.
II. 0.1790 g gaben 0.4516 g CO_2 und 0.0886 g H_2O.
III. 0.2140 g gaben bei 17° und 713 mm 19.20 ccm feuchten N.
IV. 0.2036 g gaben bei 19° nnd 713 mm 18.50 ccm feuchten N.

Nr.	C%	H%	N%
I.	68.79	5.44	
II.	68.81	5.50	
III.			9.75
IV.			9.79

Diese Zahlen führen zu einer empirischen Formel: $C_{33}H_{30}N_4O_6$, welche folgender Diazetylverbindung:



entspricht.

Berechnet: C = 68.51%
H = 5.19%
N = 9.68%

Ein Teil der Diazetylverbindung wurde wie unter Nr. II mit alkoholischem Kali verseift und dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

In dem schwefelsauren Filtrate konnte durch Wasserdampfdestillation deutlich die übergehende Essigsäure nachgewiesen werden. Der ausgefällte Körper selbst kristallisierte aus Alkohol in farblosen, schief abgeschnittenen Prismen, die bei 207° unter Aufschäumen schmolzen. Auch in allen seinen sonstigen Eigenschaften erwies sich die Substanz als völlig identisch mit dem Reduktionsprodukt von S_I. Damit ist also erwiesen, daß die Azetylierung des Esters im oben angenommenen Sinne verläuft.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn Prof. Dr. Lipp für das wohlwollende Interesse an der Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, für den stets mit Rat und Tat gewährten Beistand bestens zu danken.